Lane Medical Library

Ein Beitrag

zur

Kenntniss organischer Selenverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt

und

nebst den beigefügten Thesen öffentlich zu vertheidigen

am 15. März 1890

12 Uhr

von

WILLY BARINGER

aus New-York.

Opponenten:

J. Ephraim, Dr. phil.
C. Schmidt, Dr. phil.
G. Thurnauer, cand. phil.

Berlin 1890.
Druck von A. Ostrowski, Berlin C.
Gertraudtenstrasse 23.

Meinen theuren Pflegeeltern

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40154013_0103

Einleitung.

Während das Selen seinen physikalischen Eigenschaften nach, wie Glanz- und Leitungsfähigkeit, sich den Metallen nähert, reiht es sich in Bezug auf chemisches Verhalten durchaus in die Klasse der Metalloïde ein. Hier erweist es sich als ein vollständiges Analogon des Schwefels. Ähnlich letzterem bildet es Verbindungen wie H_2Se, SeO_2, H_2SeO_4.

Vergleicht man nun die organischen Verbindungen des Selens mit denen des Schwefels in Bezug auf chemisches Verhalten, so erweist sich die Analogie als eine ebenso vollständige, wie dies in der anorganischen Chemie der Fall ist. Gegenüber den äusserst zahlreichen organischen Schwefelverbindungen ist die Zahl der Selenkörper jedoch eine sehr beschränkte. Es ist mir gelungen, die Reihe der letzteren um einige Glieder zu vermehren; ehe ich auf die Beschreibung derselben eingehe, sei es mir gestattet, eine Übersicht über die wichtigsten organischen Selenverbindungen zu geben.

I. O-freie Selenverbindungen.

Selenmercaptan.

$C_2 H_5 Se H$.

Das Aethylselenmercaptan, welches die Formel $C_2 H_5 Se H$ besitzt und seiner Constitution nach ein Alkohol ist, in dem das Selen den Sauerstoff ersetzt, wurde von Wöhler und Dean[1]) durch Einwirkung von Kaliumselenhydrat auf äthylschwefelsaures Calcium erhalten. Die Bildungsweise entspricht derjenigen des gewöhnlichen Mercaptans[2]):

$$\left.\begin{matrix} Ca \\ (C_2 H_5)_2 \end{matrix}\right\} (SO_4)_2 + 2 K Se H = 2 C_2 H_5 Se H + Ca SO_4 + K_2 SO_4.$$

Trotz zahlreicher Bemühungen konnten Wöhler & Dean das Selenmercaptan nicht rein darstellen und die weiteren Untersuchungen über diesen interessanten Körper mussten unterbleiben. Das Selenmercaptan bildet eine farblose Flüssigkeit und besitzt einen höchst widerwärtigen Geruch, der fast sämmtlichen organischen Selenverbindungen anhaftet.

Selenide.

In den Sulfiden sind zwei einwertige Alkoholradikale durch ein Schwefelatom verbunden. Tritt Selen an Stelle des Schwefels, so resultiren die Selenide, welche in ihren Bildungsweisen den Sulfiden entsprechen, in ihrem chemischen Verhalten gegen Salpetersäure jedoch etwas abweichen.

---

[1]) Ann. d. Chem. 61. 360.

[2]) Claesson J. f. pr. Chem. [2] XV. 193.

Monomethylselenid

$(CH_3)_2\,Se$

erhielten Wöhler & Dean[1]) durch Destillation einer Auflösung von Methyl-schwefelsaurem Baryt mit Kaliummonoselenid:

$$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2\\ Ba\end{matrix}\right\}(SO_4)_2 + K_2\,Se = (CH_3)_2\,Se + K_2\,SO_4 + Ba\,SO_4$$

In seinem Verhalten gegen heisse rauchende Salpetersäure unterscheidet sich das Monomethylselenid von dem Sulfid. Während sich letzteres zu Sulfoxyd oxydirt, wird aus ersterem Methylselenige Säure gebildet.

Durch Behandeln des Selenids mit kalter rauchender Salpetersäure wird Methylselenidnitrat $(CH_3)_2Se(NO_3)_2$[2]) mit Salzsäure Methylselenidchlorid $(CH_3)_2\,Se\,Cl_2$ gebildet.

Mit Platinchlorid vereinigt sich das Selenid analog der Schwefelverbindung zu einem Doppelsalze $[(CH_3)_2\,Se]_2\,Pt\,Cl_4$.

Monoäthylselenid.

$(C_2\,H_5)_2\,Se.$

Diese Verbindung, die dem Aethylsulfid entspricht, bildet sich durch Einwirkung von Aethylschwefelsaurem Kalium auf Kaliummonoselenid[3]):

$$2\left.\begin{matrix}C_2\,H_5\\ K\end{matrix}\right\}SO_4 + K_2\,Se = (C_2\,H_5)_2\,Se + 2\,K_2\,SO_4$$

Das Verhalten des Aethylselenids gegen rauchende Salpetersäure ist analog demjenigen der Methylverbindung.

---

[1]) Ann. 61. 360.

[2]) Jackson, Ann. 179. 3.

[3]) Joy. Ann. 179. 3.

Benzylmonoselenid.

$(C_7 H_7)_2 Se$.

Entsprechend dem Benzylsulfid $(C_7 H_7)_2 S$, welches sich durch Einwirkung von Natriumsulfid auf Benzylchlorid bildet, wird auch das Benzylselenid $(C_7 H_7)_2 Se$ dargestellt[1]):

$$2\ C_7 H_7 Cl + Na_2 Se = (C_7 H_7)_2 Se + 2\ Na\ Cl.$$

Auch das Benzylselenid unterscheidet sich von dem entsprechenden Sulfid durch sein Verhalten gegen rauchende Salpetersäure. Ersteres bildet ein Nitrat, letzteres ein Sulfoxyd.

Methyldiselenid

$(CH_3)_2 Se_2$

entsteht aus zweifach Selenkalium und Methylschwefelsaurem Kalium[2]):

$$K_2 Se_2 + 2\ K\ (CH_3)\ SO_4 = (CH_3)_2 Se_2 + 2\ K_2 SO_4.$$

Auf analoge Weise entsteht das Aethyldiselenid[3]):

$$K_2 Se_2 + 2\ K\ (C_2 H_5)\ SO_4 = (C_2 H_5)_2 Se_2 + 2\ K_2 SO_4.$$

Dibenzyldiselenid.

$(C_7 H_7)_2 Se_2$

wird aus Benzylchlorid und Natriumdiselenid erhalten[4]):

Durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure wird das Benzylselenid in Benzylselenige Säure

$$\left.\begin{matrix}(C_7 H_7)\\ H\end{matrix}\right\} Se\ O_3$$

übergeführt.

---

[1]) Jackson, Ann. 179. 5.
[2]) Rathke, Ann. 152. 211.
[3]) Joy, Ann. 86. 35.
[4]) Jackson, Ber. d. chem. G. 7. 1277.

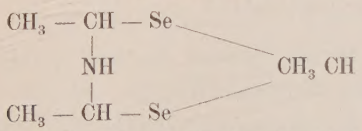
Aus dem soeben Angeführten geht hervor, dass, während die Bildungsweisen der Selenide denjenigen der Sulfide entsprechen, ein Unterschied zwischen Beiden in ihrem Verhalten gegen rauchende Salpetersäure besteht. Die Sulfide zeigen durchaus neutrale Eigenschaften und bilden Sulfoxyde; die Selenide dagegen haben einen schwach basischen Charakter und verbinden sich mit Salpetersäure zu Nitraten.

Aldehyde.

Die Zahl der schwefelhaltigen Aldehyde ist auffallend gering; es scheint, dass die Versuche, Thioaldehyde zu gewinnen, mit erheblichen Schwierigkeiten zu kämpfen haben. Ist es doch erst vor Kurzem Markwald[1]) gelungen, einen sehr wichtigen Körper von einfacher Zusammensetzung, den Thioaldehyd CH_3 CSH darzustellen.

In Anbetracht dieser Thatsache ist es wohl überflüssig zu bemerken, dass die Zahl der Selenaldehyde eine sehr beschränkte ist. Hauptsächlich sind einige selenhaltige Aldehydabkömmlinge complicirterer Zusammensetzung bekannnt:

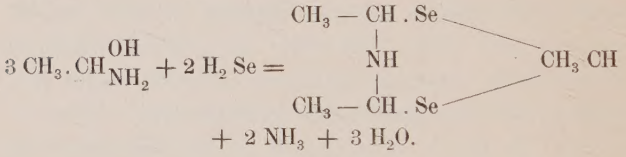
Selenaldin



ist seiner Constitution nach eine Verbindung von drei Molekülen Selenacetaldehyd, in welchem ein Selenatom

[1]) Ber. 19. 1830.

durch die Imidgruppe vertreten ist. Der Körper wurde von Wöhler[1]) auf eine dem Thialdin[2]) analoge Weise dargestellt und zwar durch Einleiten von Selenwasserstoffgas in Aldehydammoniak:



$$3\,CH_3.CH\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} + 2\,H_2Se = \begin{matrix}CH_3-CH.Se\\|\\NH\\|\\CH_3-CH.Se\end{matrix}\!\!\begin{matrix}\diagdown\\\\\\\\\diagup\end{matrix}\!\!CH_3\,CH + 2\,NH_3 + 3\,H_2O.$$

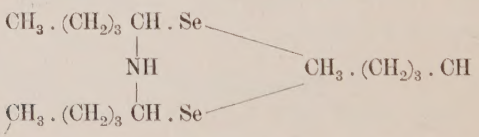
Selenvaleraldehyd

$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH.Se$

entspricht dem Thiovaleraldehyd und wird auch auf ähnliche Weise erhalten. Er entsteht beim Einleiten von Selenwasserstoff in eine Lösung von Valeraldehyd in Wasser[3]):

$$CH_3\,(CH_2)_3\,CHO + H_2\,Se = CH_3\,(CH_2)_3\,CH\,Se + H_2\,O.$$

Analog der entsprechenden Schwefelverbindung wird der Selenvaleraldehyd durch Ammoniakgas in Selenvaleraldin

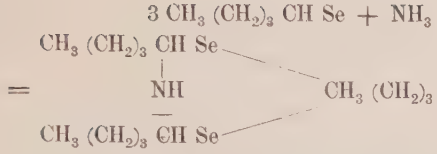


$$\begin{matrix}CH_3.(CH_2)_3\,CH.Se\\|\\NH\\|\\CH_3.(CH_2)_3\,CH.Se\end{matrix}\!\!\begin{matrix}\diagdown\\\\\\\\\diagup\end{matrix}\!\!CH_3.(CH_2)_3.CH$$

verwandelt. Dieses letztere ist eine Verbindung von drei Molekülen Selenvaleraldehyd, in der ein Atom Selen durch die zweiwertige Imidgruppe vertreten ist:

---

[1]) Wöhler. Ann. 61. 11.
[2]) Wöhler und Liebig. Ann. 61. 2.
[3]) Schröder. B. 4. 402.



Benzselenaldehyd.

$C_6 H_5 CH Se$.

Diese Verbindung stellt ein Benzaldehyd dar, in dem der Sauerstoff durch Selen ersetzt ist. Cole[1]) erhielt denselben durch Einwirkung von Selenkalium auf Benzalchlorid:

$$C_6 H_5 CH Cl_2 + K_2 Se = C_6 H_5 CH Se + 2 K Cl.$$

Wie die entsprechende Schwefelverbindung zeichnet sich der Selenbenzaldehyd durch sein träges Verhalten gegen Reagentien aus[1]).

Selenfurfol.

$C_4 H_3 O CH Se$.

Der Selenaldehyd der Brenzschleimsäure gehört eigentlich der Disposition gemäss in die nachfolgende Gruppe. Da er aber der einzige sauerstoffhaltige Selenaldehyd ist, so sei es mir gestattet, ihn an dieser Stelle zu erwähnen.

Das Selenfurfol wird erhalten, indem man durch Furfuramid $C_{15} H_{12} O_3 N_2$ in alkoholischer Lösung Selenwasserstoff leitet. Die Bildungsweise entspricht derjenigen des Thiofurfols[2]):

$$C_{15} H_{12} O_3 N_2 + 3 H_2 Se = 3 C_5 H_4 O Se + 2 NH_3.$$

---

[1]) Cole B. 8. 1165.

[2]) Cahours, Ann. 69. 85.

II. O-haltige Selenverbindungen.

Selenige und Selensäure.

Wie schon erwähnt, wird das Selenmethyl durch rauchende Salpetersäure zu Methylseleniger Säure

$$Se\,O \begin{matrix} OH \\ OC\,H_3 \end{matrix}$$

oxydirt[1]). Letztere ist äusserst unbeständig und gestattete aus diesem Grunde keine nähere Untersuchung.

Rathke[2]), dem wir die Kenntniss vieler organischer Seleuverbindungen verdanken, erhielt eine Aethylselenige Säure

$$Se\,O \begin{matrix} OC_2\,H_5 \\ OH \end{matrix}$$

durch Oxydation von Selenaethyl mittels rauchender Salpetersäure.

Ein äusserst leicht zersetzlicher Körper ist die Aethylselensänre

$$\begin{matrix} (C_2\,H_5) \\ H \end{matrix} Se\,O_4$$

welche, analog der Aethylschwefelsäure, durch Einwirkung von Aethylalkohol auf Selensäure entsteht[3]). Die aethylselensauren Salze sind ebenso unbeständig wie die freie Säure.

[1]) Ann. 97. 6.
[2]) Rathke. Ann. 152. 216.
[3]) Fabian. Ann. Suppl. I. 244.

Die **Selenxanthogensäure**

$$CSe \begin{matrix} Se\,C_2\,H_5 \\ O\,C_2\,H_5 \end{matrix}$$

welche sich entsprechend nachfolgender Gleichung bildet, ist nur als Diaethylester bekannt[1]):

$$CSe_2 + \underset{\text{alk. Kalilauge.}}{2\,C_2\,H_5\,OK} = CSe \begin{matrix} Se\,C_2\,H_5 \\ O\,C_2\,H_5 \end{matrix} + K_2\,O$$

Von den selenhaltigen Aldehyd- und Säurederivaten gilt, dass Körper complicirterer Zusammensetzung, die sich von den einfacheren etwa durch Condensation ableiten, wie z. B. das schon angeführte Selenvaleraldin, weit beständiger sind als ihre Stammverbindung.

Ein weiteres Beispiel ist die Selendiglycolsäure:

$$\begin{matrix} & & COOH \\ CH_2 & & \\ & Se & \\ CH_2 & & \\ & & COOH \end{matrix}$$

Dieselbe muss als das Alkoholanhyorid der Glycolsäure aufgefasst werden, in dem der an zwei Kohlenstoffatome gebundene Sauerstoff durch Selen ersetzt ist.

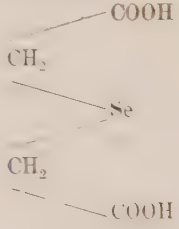
Ebenso wenig wie die entsprechende Thioverbindung existirt die Selenglycolsäure im freien Zustande. Sie ist bis jetzt nur in Form ihres Ammoniumsalzes bekannt und von Schulze und Ulrich[2]) dargestellt worden. Entsprechend der Thiodiglycolsäure bildet sie sich aus Selenammonium und chloressigsaurem Ammonium:

---

[1]) Rathke. Ann. 152. 204.

[2]) Ber. 8. 773.

$$(NH_4)_2\,Se + 2\,CH_2\,Cl\,COO\,NH_4 = 2\,NH_4\,Cl +$$



III. N-haltige Selenverbindungen.

Selenbenzamid

$C_6\,H_5\,C\,Se\,NH_2$

ist der einzig bekannte Säureabkömmling der aromatischen Reihe. Er bildet sich durch Anlagerung von Selenwasserstoff an Benzonitril[1]):

$$C_6\,H_5\,CN + H_2\,Se = C_6\,H_5\,CSe\,NH_2.$$

Cyanverbindungen.

Selencyanwasserstoffsäure.

$CN\,Se\,H$

Die freie Säure, welche äusserst unbeständig ist, wird zweckmässig durch Zersetzung von Selencyanblei mit Schwefelwasserstoff erhalten:

$$(CN\,Se)_2\,Pb + H_2\,S = 2\,CN\,Se\,H + Pb\,S.$$

Die Salze dieser Säure, welche sich dagegen durch eine ziemlich grosse Stabilität auszeichnen, sind eingehend von Crookes[2]) untersucht worden.

[1]) Dechend. B. 7. 1273.
[2]) Crookes Ann. 78. 177.

Selencyankalium.

K Se CN.

Schon Berzelius[1]) fand, dass beim Zusammenschmelzen von Ferrocyankalium mit Selen ein Salz entstehe, welches in seinem chemischen Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit Rhodankalium besitze. Berzelius hatte zwar die Zusammensetzung des gebildeten Körpers richtig erkannt, unterliess es aber, denselben analytisch zu definiren. Crookes[2]), welcher später eingehende Versuche über Selencyanide anstellte, gab für die Bildung des Selencyankaliums folgende Gleichung an:

$$2\,Fe(CN)_2 + 4\,K\,CN + 8\,Se = 8\,K\,Se\,CN + 2\,Fe\,C_2 + 4N$$

Das Selencyankalium bildet sich auch durch Auflösen von Selen in Cyankalium[3]).

Aehnlich den Rhodanverbindungen werden die Salze des Selencyanwasserstoffs durch Säuren unter Entwickelung von Cyanwasserstoff zersetzt; gleichzeitig findet eine Ausscheidung von Selen statt.

Von den Polymeren der Selenwasserstoffsäure ist nur die Selencyanursäure und zwar als Natriumsalz $(CN\,Se\,Na)_3$ bekannt. Dasselbe wird der Sulforverbindung entsprechend dargestellt[4]): man lässt Selennatrium auf Cyanurchlorid wirken:

$$[CN\,Cl]_3 + 3\,Na_2\,Se = [CN\,Se\,Na]_3 + 3\,Na\,Cl.$$

[1]) Crookes, Ann. 78. 177.
[2]) Traité III. 105.
[3]) Schiellerup. Ann. 109. 125.
[4]) Hofmann. B. 18. 2196.

In neuester Zeit stellte Hofman[1]) ein Selencyanketon $CH_3\,CO\,CH_2\,.\,Se\,CN$ und $C_6\,H_5\,CO\,CH_2\,Se\,CN$ aus Chloraceton resp. Chloracetophenon und Selencyankalium dar:

$$CH_3\,CO\,CH_2\,Cl + K\,Se\,CN = CH_3\,CO\,CH_2\,(Se\,CN) + K\,Cl$$
$$C_6\,H_5\,CO\,CH_2\,Cl + K\,Se\,CN = C_6\,H_5\,CO\,CH_2\,(Se\,CN) + K\,Cl$$

Der Selencyanacetessigester $CH_3\,CO\,.\,CH\,.\,Se\,CN.\,CO\,O\,C_2\,H_5$ und die Selencyanessigsäure sind von Ebendemselben auf ähnliche Weise erhalten worden.

Selensenfoele.

Als Senfoele bezeichnet man bekanntlich die Ester der Isothiocyansäure $CS\,NH$. Letztere, ebenso wie die entsprechende Selenverbindung, ist im freien Zustande sowie in Form von Salzen unbekannt.

Die Versuche von Sell und Zierold[2]), welche sich bemühten, das Selensenfoel durch Umsetzung von Isocyanphenylchlorid mit Selenwasserstoff darzustellen, waren ohne Erfolg. Dagegen gelang es Stolte[3]), das Phenylselensenfoel $C\,Se\,N\,C_6\,H_5$ durch Einwirkung von Selennatrium auf Isocyanphenylchlorid zu erhalten:

$$C_6\,H_5\,N\,C\,Cl_2 + Na_2\,Se = C_6\,H_5\,NC\,Se + 2\,Na\,Cl.$$

Durch grosse Beständigkeit zeichnet sich das von Proskauer[4]) dargestellte Methylen- und Aethylenselencyanid aus. Dieselben werden aus Methylenjodid resp. Aethylenbromid und Selencyankalium erhalten:

$$C_2\,H_4\,Br_2 + 2\,K\,Se\,CN = C_2\,H_4\,(Se\,CN)_2 + 2\,K\,Br.$$

[1]) Hofman. Ann. 250. 294.
[2]) Sell und Zierold. Ber. 7. 1231.
[3]) Stolte. Ber. 19. 1351.
[4]) Proskauer. B. 7. 1279.

Dem Rhodanid entsprechend wird das Aethylenselencyanid von rauchender Salpetersäure zu Diselenaetholsäure

$$C_2H_4 \begin{matrix}) \, H\,Se\,O_3 \\ ) \, H\,Se\,O_3 \end{matrix}$$

oxydirt.

Selenharnstoff.

$$C\,Se \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

Eine interessante Bildungsweise des gewöhnlichen wie des Sulfoharnstoffs ist seine Entstehung aus Cyanamid durch Anlagerung von Wasser resp. Schwefelwasserstoff[1])

$$CN\,NH_2 + H_2O = CO \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

$$CN\,NH_2 + H_2S = CS \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

Während nun dem Sulfoharnstoff die meisten analogen Bildungsweisen des gewöhnlichen Carbamids zukommen, ist die Selenverbindung bis jetzt nur auf die eben besprochene Weise dargestellt worden[1]):

$$CN\,NH_2 + H_2Se = C\,Se \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

Phenylselenharnstoff

$$C\,Se \begin{matrix} NH\,C_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix}$$

bildet sich aus Phenylcyanamid und Selenwasserstoff[3]):

[1]) Baumann, Ber- 6. 1375.
[2]) Verneuille. Bull. soc. chem. 41. 599.
[3]) Stolte, Ber. 19. 1577. 2350.

$$CN\,NH\,C_6H_5 + H_2Se = C\,Se \begin{matrix} NH\,C_6H_5 \\ NH_2 \end{matrix}$$

In neuester Zeit stellte Hofman[1]) ein interessantes Harnstoffderivat, das Selenhydantoïn (Glycolylselenharnstoff)

$$C\,Se \begin{matrix} NH\,.\,CH_2 \\ NH\,.\,CO \end{matrix}$$

dar. Die Bildungsweise entspricht derjenigen des Thiohydantoïns[1])

$$C\,Se \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + CH_2\,Cl\,COOH =$$

$$C\,Se \begin{matrix} NH\,.\,CH_2 \\ | \\ NH\,.\,CO \end{matrix} + HCl + H_2O$$

Durch Kochen mit Wasser geht das Selenhydantoïn in α μ-Dioxyselenazol, einen Körper von ringförmiger Constitution, über. Derartige kürzlich von Hofman[1]) dargestellte Selenverbindungen werden am Schlusse dieser Einleitung ausführlicher besprochen werden, da sie in genetischer Beziehung mit denjenigen Körpern stehen, welche im experimentellen Theil beschrieben werden sollen.

Im Anschluss an die vorstehende Uebersicht seien noch einige Verbindungen erwähnt, welche sich nicht auf ungezwungene Weise classifiziren lassen:

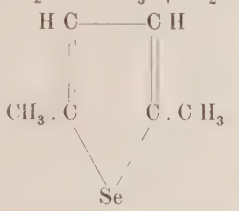
Vor allem ist das **Selenoxen** $C_4H_2(CH_3)_2Se$, ein Analogon des Thioxens, zu nennen, welch letzteres seiner Constitution nach ein Dimethylthiophen darstellt.

Die Bildungsweise des Selenoxens entspricht der-

[1]) Hofmann, Ann. 250. 291.

jenigen der Thioverbindung: man lässt Selenwasserstoff auf Acetonylaceton einwirken[1])

$$CH_3\,CO\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,CH_3 + H_2\,Se = H_2\,O +$$



Lässt man Jod auf Thiobenzamid reagiren, so entsteht ein Körper, den man als Benzonitrilsulfid bezeichnen kann[2]):

$$2\,C_6\,H_5\,CS\,NH_2 + 4\,J = (C_6\,H_5\,CN)_2\,S + S + 4\,H\,J.$$

Aehnlich verhält sich auch das schon erwähnte Selenbenzamid gegen Jod[2]):

$$2\,C_6\,H_5\,C\,Se\,NH_2 + 4\,J = (C_6\,H_5\,CN)_2\,Se + Se + 4\,H\,J.$$

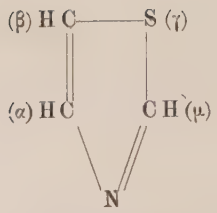
Ferner ist das analoge Verhalten des Phenoxyldiphenylphosphins gegen Schwefel und Selen zu erwähnen[3]). Beide bilden Additionsprodukte:

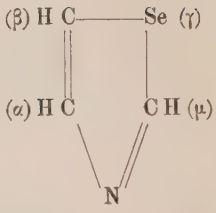
$$\left.\begin{matrix} C_6\,H_5\,O \\ (C_6\,H_5)_2 \end{matrix}\right\} P + S = \left.\begin{matrix} (C_6\,H_5\,O) \\ (C_6\,H_5)_2 \end{matrix}\right\} P\,S$$

$$\left.\begin{matrix} (C_6\,H_5)O \\ (C_6\,H_5)_2 \end{matrix}\right\} P + Se = \left.\begin{matrix} (C_6\,H_5\,O) \\ (C\ H_5)_2 \end{matrix}\right\} P\,Se$$

Schliesslich müssen noch einige Verbindungen ausführlicher behandelt werden, welche kürzlich von Hofman[4]) dargestellt worden sind und sich vom Selenazol, einem Körper von ringförmiger Bindung, ableiten. Das Selenazol ist dem Thiazol analog constituirt:

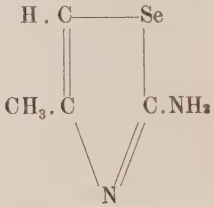
[1]) Paal. Ber. 18. 2251.
[2]) Hofman. Ber. 2. 645.
[3]) Michaelis und la Coste. Ber. 18. 2114.
[4]) Hofman, Ann. 250. 294,





Im freien Zustande ist sowohl das Selenazol wie die entsprechende Thioverbindung unbekannt. Es sei mir gestattet, die Selenazolabkömmlinge in der von Hofman angegebenen Reihenfolge zu erwähnen:

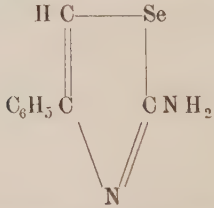
α-Methyl-μ-Amidoselenazol.



entsteht als Chlorhyrat durch Einwirkung von Chloraceton auf Selenharnstoff:

$$CH_3\,CO\,CH_2\,Cl_2 + C\,Se\,(NH_2)_2 = C_3\,Se\,NH\,(CH_3)\,(NH_2)\,HCl + H_2O.$$

α-Phenyl-μ-Amidoselenazol.



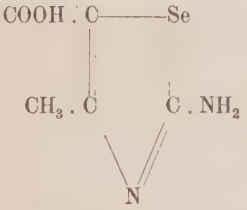
wird aus Bromacetophenon und Selenharnstoff gebildet.

Das freie Amidoselenazol gewinnt man analog der entsprechenden Thioverbindung aus Dichloraether und Selenharnstoff:

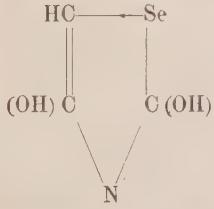
$$C_2 H_3 Cl_2 O C_2 H_5 + C Se (NH_2)_2 = C_3 Se N H_2 N H_2 . H Cl + C_2 H_5 (OH) + H Cl.$$

Lässt man Chloracetessigessigester auf Selenharnstoff wirken, so entsteht die

α-Methyl- μ-Amidoselenazol- β-carbonsäure.



Wie schon erwähnt, verwandelt sich das Selenhydantoïn $C Se \begin{matrix} NH . CH_2 \\ CH . CO \end{matrix}$ in α μ Dioxyselenazol,



dessen Schwefelanalogon auch Senfoelessigsäure[1]) genannt wird. Ein derartiger Uebergang eines substituirten Harnstoffs in einen Körper von ringförmiger Bindung wird im experimentellen Theil des Näheren dargelegt werden.

Es würde wohl kaum der Aufgabe dieser Arbeit entsprechen, wollte ich auf die von Hofmann darge-

[1]) Ann. 207. 121.

stellten phenylirten Selenazole eingehen, umsomehr als die Bildungsweisen denjenigen der genannten Körper entsprechen.

Eine ähnliche ringförmige Constitution, wie die genannten Azolabkömmlinge, besitzen einige Selenverbindungen, welche ich durch Einwirkung von Selencyankalium auf bromirte Amine erhalten habe. Ich werde im nachfolgenden Theil auf die von mir auf Veranlassung des Herrn Prof. S. Gabriel angestellten Versuche näher eingehen.

Experimenteller Theil.

Vor Kurzem erhielt Gabriel[1]) durch Einwirkung von Rhodankalium auf bromirte Amine ringförmig constituirte Verbindungen, welche derselbe als Pseudothioharnstoffe bezeichnete. Auf Veranlassung des Obengenannten stellte ich die entsprechenden Versuche mit Selencyankalium an; dieselben wurden mit Bromaethylaminbromhydrat, mit β-Brompropylamin- und γ-Brompropylaminbromhydrat vorgenommen.

Bromaethylaminbromhydrat.

Das bromwasserstoffsaure Bromaethylamin wurde nach dem von Gabriel[2]) kürzlich beschriebenen verbesserten Verfahren dargestellt:

50 g Phtalimidkalium mit der dreifachen Menge Aethylenbromid vermischt, wurden ungefähr 6 Stunden

[1]) Ber. XXII. 1140.
[2]) Ber. XXII. 1137.

am Rückflusskühler auf 150° erhitzt und durch die syrupöse Masse heisse Wasserdämpfe geleitet, um das überschüssige Aethylenbromid zu entfernen. Der zu einer krystallinischen Masse erstarrte Kolbeninhalt wurde in wenig Alkohol gelöst. Die Flüssigkeit gesteht nach einiger Zeit zu einem Brei, welcher abgesaugt und mit ca. 140 ccm Schwefelkohlenstoff digerirt wurde. Nach dem Filtriren und beim Erkalten scheidet sich das Bromaethylphtalmid in gelblich gefärbten Krystallschuppen aus. Letztere wurden durch Bromwasserstoffsäure in Bromaethylamin und Phtalsäure gespalten, hierauf das Reactionsproduct mit Wasser versetzt und zur Trockne eingedampft. Die krystallinische Masse wird in absolutem Alkohol gelöst und von dem zurückbleibenden weissen Pulver filtrirt. Beim Verdunsten des Alkohols scheidet sich das bromwasserstoffsaure Bromaethylamin in feinen Nadeln aus.

Selencyankalium.

Das Selencyankalium wurde im Wesentlichen nach der von Crookes[1]) angegebenen Methode dargestellt, obgleich es mir zweckmässig erschien, dieselbe etwas zu vereinfachen:

1 Theil Selen wurde mit 3 Theilen trocknem wasserfreien Ferrocyankalium in einer aufrecht stehenden Retorte zusammengeschmolzen. Die dunkelgrüne, zerfliessliche Masse wurde zerkleinert und einige Tage in einem Kolben mit absolutem Alkohol digerirt. Um die flüchtigen Zersetzungsprodukte zu entfernen, wird die

[1]) Crookes Ann. 78. 177.

filtrirte alkoholische Lösung bis zum Drittel des Volumens abdestillirt. Nach dem Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Selencyankaliums in schönen grossen Krystallblättern ab. Aus der Mutterlauge werden dann weitere Mengen des Salzes gewonnen.

Einwirkung von Selencyankalium auf Bromaethylaminbromhydrat.

Aequivalente Mengen Selencyankalium und bromwasserstoffsaures Bromaethylamin werden in heissem destillirtem Wasser gelöst und in einer Schale zur Trockne eingedampft. Nach einiger Zeit beginnt sich Bromkalium nebst geringen Mengen von rothem Selen auszuscheiden. Der zur Trockne eingedampfte Krystallkuchen, welcher vollständig mit Bromkalium durchsetzt war, wurde zerschlagen und in einem Kolben mit absolutem Alkohol aufgekocht. Nach dem Erkalten des Filtrats schieden sich derbe Krystallnadeln ab, welche abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet wurden. Die Verbindung löst sich äusserst leicht in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol und Eisessig und wird von Aether nicht aufgenommen. Dem Lichte ausgesetzt, färbt sich der Körper etwas röthlich, was wahrscheinlich von ausgeschiedenem Selen herrührt. Schmelzpunkt 170°:

0,3120 g Subst. gaben 0,1880 g CO_2 und 0,0930 g H_2O
0,2486 g Subst. gaben 0,2486 g CO_2 und 0,0760 g H_2O
0,2680 g Subst. gaben 30,5 ccm Stickstoff bei 757,0 mm Bar. und 26,5°
0,2580 g Subst. gaben 0,2110 g Ag Br.

Ber. für $C_3 H_6 Se N_2 . H Br$	Gefunden I.	II.
C = 15,65	16,41	16,33
H = 3,04	3,30	3,37
N = 12,17	12,62	—
Br = 34,78	34,76	—
Se = 34,34	—	—

Beim Uebergiessen des Bromhydrats mit einer möglichst concentrirten Kalihydratlösung scheidet sich die freie Base in Oeltropfen aus. Dieselbe besitzt einen stark aminartigen Geruch und zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Das Pikrat

entsteht beim Versetzen des Bromhydrats mit einer wässerigen Lösung von Pikrinsäure und krystallisirt aus Wasser in schönen Nadeln, welche bei 220° unter Entwickelung von Gasblasen verkohlen.

0,1784 g Subst. gaben 0,1900 g CO_2 u. 0,0480 g H_2O.

Ber. für $C_3 H_6 Se N_2 . C_6 H_3 N_3 O_7$	Gefunden
C = 28,57	28,87
H = 2,38	2,95

Platindoppelsalz.

$(C_3 H_6 Se N_2 . H Cl)_2 Pt Cl_4$

Durch Schütteln mit Chlorsilber wird das Chlorhydrat dargestellt. Die vom Bromsilber filtrirte Lösung dampft man auf dem Wasserbade ein und versetzt dieselbe mit einer conc. Platinchloridsolution. Der ausgeschiedene hellgelbe Krystallbrei wird wieder in Lösung gebracht und filtrirt. Nach dem Erkalten fällt das

Doppelsalz in Form von mikroskopischen wohlgebildeten Octaëdern nieder. Dieselben sind leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Das Salz wurde behufs Analyse bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

0,4070 g Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,1105 g Platin.

Ber. für	Gefunden
$[C_3 H_6 N_2 Se . H Cl]_2 Pt Cl_4$	
Pt. 27,55	27,14

Oxydation mit Bromwasser.

Bei der Darstellung des Aethylenpseudothioharnstoffs war es Gabriel[1]) gelungen, die Constitution dieses Körpers durch Ueberführung desselben in Taurocarbaminsäure und Taurin aufzuklären.

In der Erwartung, analoge Resultate zu erhalten, stellte ich Oxydationsversuche mit der entsprechenden Selenverbindung an. Die Oxydation verlief jedoch in ganz anderer Weise:

Eine wässrige Lösung von 2 g des Bromhydrats wurde mit Bromwasser in kleinen Mengen versetzt. Die ersten Antheile bewirkten eine völlige Entfärbung. Die Flüssigkeit wurde, nachdem ein Ueberschuss des Oxydationsmittels hinzugesetzt war, bis zur Entfernung der Bromwasserstoffsäure eingedampft. Schon beim Einengen auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Volumens wurde eine geringe Selenausscheidung bemerkbar, welche beim weiteren Erhitzen stetig zunahm. Es hinterblieb schliesslich ein röthlich gefärbter Syrup, welcher mit

[1]) Gabriel XXII. 1142.

Wasser versetzt und filtrirt wurde. Durch Natriumpikrat wurden schöne gelbe Nadeln gefällt, die sich vollständig frei von Selen erwiesen. Die Bestimmung des Schmelzpunktes (188—190°) führte zur Vermuthung, dass der gebildete Körper mit dem Pikrat des Aethylenpseudoharnstoffs

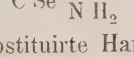
identisch sei. Durch die Analyse wurde diese Annahme bestätigt:

0.2155 g Subst. gaben 0,2750 g CO_2 u. 0,0615g H_2O.

	Ber. für	Gefunden
$C_3 H_6 N_2 O C_6 H_2 (NO_2)_3 OH$		
	C = 34,28	34,80
	H = 2,85	3,15

Was nun die Bildung des Pseudoselenharnstoffs aus Bromaethylaminbromhydrat und Selencyankalium betrifft, so muss man annehmen, dass dieselbe in drei Phasen verlaufe:

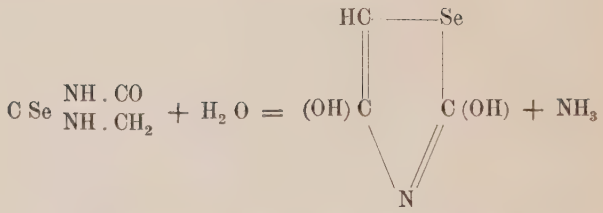
Zuerst entsteht selencyanwasserstoffsaures Bromaethylamin $C_2 H_4 Br NH_2 . H Se CN$. Dieses verwandelt sich nach Analogie der Wöhler'schen Harnstoffsynthese in Bromaethylselencarbamid



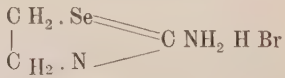
Dass derartige substituirte Harnstoffe zuweilen die Neigung besitzen, ringförmig constituirte Körper zu bilden, zeigt das schon erwähnte Selenhydantoïn. Dieses geht durch Wasseraufnahme und Abspaltung von Ammoniak α μ Dioxyselenazol über[2]):

[1]) Gabriel XXII. 1151.

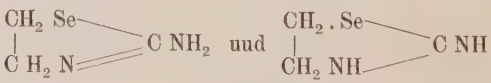
[2]) Hofmann Ann. 250. 291.



Im vorliegenden Falle findet einfach eine Umlagerung in bromwasserstoffsaures Aethylenpseudoselenharnstoff



statt. Durch die Ueberführung des Pseudothioharnstoffs in Taurin hat Gabriel[1]) die ringförmige Constitution dieses Körpers festgestellt. Den Nachweis einer Amidogruppe zu führen, gelang demselben nicht, so dass die Pseudoharnstoffe einen Fall von Tautomerie darbieten:



β-Brompropylaminbromhydrat.

10 g Allylamin wurden mit H_2O verdünnt und durch Bromwasserstoffsäure neutralisirt. Die Flüssigkeit wird so lange auf dem Wasserbade eingedampft, bis dieselbe zu einer glasigen Masse erstarrt; durch häufiges Umrühren mit einem Glasstabe wird dieselbe krystallinisch. Man erhitzt hierauf im Einschlussrohr ungefähr 3 Stunden auf 100° und dampft in einer Schale ein.

[1]) Berichte XXII. 1142.

Einwirkung von Selencyankalium auf β-Brompropylaminbromhydrat.

Aequivalente Mengen Selencyankalium und β-Brompropylaminbromhydrat wurden in Wasser gelöst und zur möglichst vollständigen Trockne eingedampft. Da es mir nicht gelang, aus der syrupförmigen Masse durch alkoholische Auszüge Krystalle zu gewinnen, so musste von der Darstellung des Bromhydrats Abstand genommen werden.

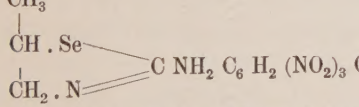
Um das Pikrat zu erhalten, wurde die alkoholische Lösung mit pikrinsaurem Natrium versetzt, die ausgeschiedenen baumartig verzweigten Krystalle filtrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das Salz löst sich ziemlich schwierig in heissem Wasser, etwas leichter in absolutem Alkohol und schmilzt bei 110° unter Zersetzung.

0,1425 g Subst. gaben 0,1635 g CO_2 u. 0,0410 g H_2O

0,2250 g Substanz gaben 36,5 ccm Stickstoff bei 755,4 Bar. 23°.

	Ber. für $C_4 H_8 N_2 Se . C_6 H_2 (NO_2)_3 OH$	Gefunden
C	= 30,61	31,26
H	= 2,80	3,15
N	= 17,85	18,28

Die Verbindung besitzt die folgende Constitution



und könnte zweckmässig β-Propylenpseudoselenharnstoffpikrat genannt werden.

Zur Darstellung des **Platindoppelsalzes** wurde ein alkoholischer Auszug der durch Eindampfen erhaltenen Masse mit überschüssigem Chlorsilber geschüttelt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft und mit einer conc. Platinchloridlösung versetzt. Der ausgeschiedene Krystallbrei wurde filtrirt nnd bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

0,2530 g Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,069 g Platin,

Ber. für	Gefunden
$(C_4 H_8 N_2 Se H Cl)_2 Pt Cl_4$	
Pt = 26,50	27,27.

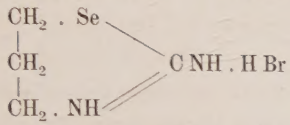
Einwirkung von Selencyankalium auf γ-Brompropylaminbromhydrat.

Aequivalente Mengen Selencyankalium und γ-Brompropylaminbromhydrat[1]) wurden in Wasser gelöst und zur Trockne eingedampft, wobei sich geringe Mengen von Selen ausschieden. Die von Bromkaliumkrystallen durchsetzte Masse wurde mit absolutem Akohol gekocht und rasch filtrirt. Beim Erkalten des Alkohols schieden sich derbe rothbraune Nadeln aus, welche nach einmaligem Umkrystallisiren sich als aschenfrei erwiesen. Der Körper löst sich leicht in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol und Eisessig. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 133—135°.

0,1720 g Subst. gaben 0,1285 g CO_2 u. 0,0630 g H_2O.

0,1674 g Substanz gaben 17,75 ccm Stickstoff bei 755,7 Bar. 25,5°.

[1]) Das γ-Brompropylaminbromhydrat wird der Aethylverbindung ganz entsprechend dargestellt.

Ber. für		Gefunden
		
C =	19,67	20,34
H =	3,68	4,07
N =	11,47	11,81

Das Pikrat wird erhalten, indem man zu einer concentrirten wässerigen Lösung des Bromhydrats pikrinsaures Natrium setzt. Es scheidet sich als dicker flockiger Niederschlag aus, welcher aus concentrischen Nadeln besteht. Dieselben lösen sich leicht in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol und schmelzen bei 50—53°.

0,2230 g Substanz gaben 35,75 ccm Stickstoff bei 761,7 Bar. 27°.

Ber. für	Gefunden
$C_4 H_8 N_2 Se . C_6 H_2 (NO_2) OH.$	
N = 17,85	17,87

Der experimentelle Theil dieser Arbeit wurde im Sommersemester 1889 in dem Laboratorium des I. chem. Instituts der Universität Berlin ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, dem Herrn Geheimrath Prof. Dr. A. W. von Hofmann für das liebenswürdige Interesse, welches er meiner Arbeit entgegenbrachte, sowie Herrn Prof. Dr. S. Gabriel für die mir ertheilten werthvollen Rathschläge meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

2834

Vita.

Novi Eboraci a. d. III Non. Oct. anno hj. s LXVI natus patre Eduardo, matre Mathilda e gente Cusel addictus sum Guilelmus Baringer fidei mosaicae. Berolini et Turici literarum elementis instructus postea in universitatibus Turici, Gissae, Berolini per novem semestres civis academicus versatus studiis me dedi rerum naturalium; disciplinis chemicis, physicis, philosophicis, hi docuerunt me viri doctissimi:

Merz, Abeljanz, Naumann, Röntgen, Streng, Rammelsberg, de Hofmann, Dilthey.

Exercitationibus chemicis in laboratoriis professorum, arte experimentali inter aequales excellentissimorum, interfui Merz, Naumann, de Hofmann.

Quibus omnibus praeceptoribus humanissimis gratias ago debitashoc loco maximasque semper habebo.

Thesen.

I.

Die Prout'sche Hypothese ist unbegründet.

II.

Die Isomorphie ist kein sicheres Hülfsmittel zur Bestimmung der Atomgewichte.

III.

Die Kekulé'sche Sechseckformel ist der Ladenburg'schen Prismenformel vorzuziehen.